

LOW PHOSPHORUS LUBRICANT**Publication number:** JP63304096**Publication date:** 1988-12-12**Inventor:** TERANSU KORUKURAFU; JIYON FUREDORITSUKU
MAASHIYU; FUREDORITSUKU ARISUTEA GIBUSON**Applicant:** EXXON CHEMICAL PATENTS INC**Classification:**

- international: C10M163/00; C10M141/08; C10M141/12; C10M161/00;
C10M167/00; C10N10/02; C10N10/08; C10N30/10;
C10N30/12; C10N40/00; C10N40/25; C10M163/00;
C10M141/00; C10M161/00; C10M167/00; (IPC1-7):
C10M129/26; C10M135/10; C10M135/18; C10M139/00;
C10M141/08; C10M141/12; C10M159/18; C10M159/20;
C10M163/00; C10N10/02; C10N10/08; C10N30/10;
C10N30/12; C10N40/00

- European: C10M141/12; C10M161/00; C10M167/00

Application number: JP19880045692 19880227**Priority number(s):** GB19870004682 19870227**Also published as:**

EP0280580 (A2)
MX170110 (A)
EP0280580 (A3)
BR8800835 (A)
AR244317 (A1)

more >>

Report a data error

Abstract not available for JP63304096

Abstract of corresponding document: **EP0280580**

Lubricants having antiwear, corrosion inhibition and antioxidant performance appropriate to modern oil requirements with reduced or zero amounts of phosphorous and without the need for large amounts and/or expensive forms of antioxidant comprise 5 to 500 parts per million by weight (ppm) of added copper present in oil-soluble form, one or more added oil-soluble sulphur-containing compounds and a bearing corrosion inhibitor.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-304096

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)12月12日

C 10 M 163/00
141/08
141/12

2115-4H

※
審査請求 未請求 請求項の数 24 (全14頁)

⑮ 発明の名称 低磷潤滑剤

⑯ 特 願 昭63-45692

⑰ 出 願 昭63(1988)2月27日

優先権主張 ⑱ 1987年2月27日 ⑲ イギリス(GB) ⑳ 8704682

㉑ 発 明 者 テラン ス コルク ラフ 英国 オックスフォードシャー アービングドン テイク
ム ロード 23

㉒ 発 明 者 ジョ ン フレドリ ック 英国 オックスフォードシャー アービングドン キャメ
マーシ ュ ロン アベニュー 7

㉓ 出 願 人 エクソン ケミカル アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07036 リンデン
パテ ン ツ インコーポレーテッド イースト リンデン アベニュー 1900

㉔ 代 理 人 弁理士 中 村 稔 外5名

最終頁に続く

明細書の浄書(内容に変更なし)

明 細 書

1. 発明の名称 低磷潤滑剤

2. 特許請求の範囲

1. 大部分量の潤滑油と、油溶性の形で存在する
5～500重量ppmの添加銅と、組成物が0.5
重量%を超えて2.0重量%までの全硫黄を含む
ような1種以上の添加油溶性含硫化合物と、有
効量の腐食防止剤とからなり、かつ磷含量が
0.01重量%未満である、自動車のエンジンに
用いるためのクランク室潤滑剤組成物。

2. 組成物中の添加銅の量が10～400ppmで
ある請求項1記載の組成物。

3. 組成物中の添加銅の量が10～200ppmで
ある請求項2記載の組成物。

4. 組成物中の添加銅の量が60～200ppmで
ある請求項3記載の組成物。

5. 銅をC₁₀-C₁₈脂肪酸、不飽和カルボン酸、
分子量200～500のナフテン酸あるいはア
ルキル又はアルケニル置換ジカルボン酸の銅塩、
一般式(RR'NCSS)_nCu (上記一般式中、

nは1又は2であり、RおよびR'は1～18
個の炭素原子を含む同じ又は異なるヒドロカル
ビル基である)の油溶性ジチオカルバミン酸銅、
スルホン酸銅、銅フェノキシド、又はアセチル
アセトン銅として油中へ混合することができる
請求項1～4のいずれかに記載の組成物。

6. 油溶性硫黄化合物が式(RR'NCSS)_nM
(上記式中、R、R'、nは請求項5で定義し
た通りであり、Mは適当な金属である)のジチ
オカルバミン酸塩又はメルカプチド、硫化不飽
和有機化合物、スルフィド、チオエーテル、チ
オフェノール、チオキサントゲン酸塩、硫化エ
ステル、チオエステル、チオアミド、チアゾー
ル又はチアジアゾールである前記請求項のいづ
れかに記載の組成物。

7. 油溶性硫黄化合物が2～12個の炭素原子を
含むジアルキルジチオカルバミン酸塩である請
求項6記載の組成物。

8. 添加油溶性含硫化合物として0.1～0.5重量
%のSを含み、0.5重量%を超えて1.0重量%

- までの全Sを含む前記請求項のいずれかに記載の組成物。
9. 0.01-0.5重量%のZnを含む前記請求項のいずれかに記載の組成物。
10. 0.5-3重量%のジチオカルバミン酸亜鉛を含む請求項6記載の組成物。
11. 軸受腐食防止剤が式
 $B(OR)_2$ 、 $(RO)_2B-O-B(OR)_2$ 、
 $(ROBO)_2$ 又は $(RO)_2BOR'O-B(OR)_2$ 、
(上記式中、Rは置換又は未置換のアルキル、アリール又はアルアルキル基であるか、あるいは2個のR基が一緒になって置換又は未置換アルキレン基を形成し、R'は置換又は未置換アルキレン基である)
の1種以上の硼酸エステル及び(又は)5-50個の炭素原子を含むチアジアゾールポリスルフィド、その誘導体又は重合体からなる前記請求項のいずれかに記載の組成物。
12. 0.01-10重量%の硼酸エステルを含む請求項1記載の組成物。
13. 硼酸エステルがトリス(エトキシエチル)オルト硼酸エステル又はブタン-1,3-ジオールの硼酸エステルである請求項11又は請求項12記載の組成物。
14. 0.01-10重量%の2,5-ビス(ヒーニルジチオ)-1,3,4-チアジアゾールを含む請求項11記載の組成物。
15. 燐含量が0.005重量%未満である前記請求項のいずれかに記載の組成物。
16. 実質的に燐を含まない請求項15記載の組成物。
17. (A) 1-10重量%の無灰分散剤化合物及び(又は)
(B) 0.3-10重量%の窒素又はエステル含有重合体粘度指数改良分散剤
をも含む前記請求項のいずれかに記載の組成物。
18. 2-8000ppmのカルシウム及び(又は)マグネシウムを含む前記請求項のいずれかに記載の組成物。
19. 500-5000ppmのカルシウム及び(又は)マグネシウムを含む前記請求項のいずれかに記載の組成物。
20. 防錆剤、流動点降下剤、追加の酸化防止剤及び粘度指数改良剤の1種以上をも含む前記請求項のいずれかに記載の組成物。
21. (1) 0.1重量%未満の燐、
(2) 1-50重量%の油溶性含硫化合物、
(3) 0.005-2重量%の銅、
(4) 0.1-20重量%の軸受腐食防止剤、及び
(5) 0-60重量%の無灰分散剤
を含む油溶液からなる濃縮物。
22. 0.01-8重量%のカルシウム及び(又は)マグネシウムをも含む請求項21記載の濃縮物。
23. 油溶性含硫化合物、軸受腐食防止剤、無灰分散剤及び(又は)重合体粘度指数改良分散剤、及びカルシウム及び(又は)マグネシウム含有洗剤を含む無燐潤滑剤組成物中に於ける酸化防止剤としての油溶性銅の使用。
24. 酸化、摩耗及び腐食を抑制しかつAPIエン
- ジンサービスカテゴリーのカテゴリーSF及び(又は)CDの品質基準に少なくとも適合するため、油溶性の形で存在する添加銅5-500ppmと0.5重量%を越え2.0重量%までの全硫黄と軸受腐食防止剤との組み合わせの、燐含量が0.01重量%未満である自動車エンジン用クランク室潤滑剤組成物中に於ける使用。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、潤滑剤組成物、特に低量又は零量の燐を含む自動車クランク室潤滑剤に関する。

現在、排出規制のために用いられる接触コンバーター中で通常使用される触媒に対して燐が与える有害作用のために潤滑剤中の燐の量を減少せようとする傾向がある。燐の濃度は典型的には0.1%の程度になっているが、燐濃度を0.05重量%未満に下げるか又は燐を全く除こうという要望が次第に増加している。ジアルキルジチオ燐酸亜鉛(ZDDP)や他の含燐添加物が抗摩耗及び(又は)酸化防止剤添加物として広く用いられておりかかる成分を単に減少又は除去しただけではエンジン性能の悪い潤滑剤になってしまう。

本発明は、燐含量が低いか又は零であり、銅、硫黄及び軸受腐食防止剤を含み、かつすぐれたエンジン性能を有することが見いだされた潤滑剤組成物及び溶剤を提供する。

US-A-2356661号は、ジアルキルジチオカルバミン酸銅のような油溶性有機化合物と

して50~1000ppmの銅を含みかつ油中に0.1~0.5重量%の全硫黄と共に含燐化合物を含み、硫黄がチオカルバミン酸塩のような油溶性有機硫黄化合物として提供されている潤滑油を取扱っている。

US-A-2343756号は、硫黄化合物と共に含燐銅錯体を含む銅化合物の潤滑油への添加を記載している。0.1~0.5重量%の量の硫黄が記載されており、0.5重量%を超える量の硫黄は潜在的に有害であるとして記載されている。US-A-2552580号中には、チオ燐酸第一銅が比較的高濃度で潤滑剤組成物中に含まれており、油中の高い燐濃度を与えている。

US-A-3346493号では、多種の含金属重合体アミン-金属反応体を潤滑剤組成物中の洗剤として用いている。1つの孤立した実施例中で、特にアシル化窒素化合物の銅塩、ヘキセンオキシドと反応させたZDDPとしての燐0.075%、及びトル油酸の硫黄メチルエステルを含む潤滑剤が記載されている。他の含銅潤滑剤はより

多量の燐を含むかあるいは硫黄を含まない。US-A-4122033号は、アミン、セレン化物、ホスフィン又は亜燐酸塩と共に酸化防止安定剤として全遷移金属化合物群を記載しており、潤滑剤用添加物としての用途を含む種々の用途に用いることができる。前記参考文献の中で現代の潤滑剤の要求を満たすのに適当な十分に調合された潤滑油を記載しているものではなく、抗摩耗、酸化防止及び腐食防止の性能を保ちながら燐濃度を減少することを特に述べているものはない。

EP-A-24146号は、無灰分散剤及び(又は)重合体粘度指数改良分散剤及びジチオカルバミン酸塩の形であることができる銅を含む潤滑剤組成物を記載しているが、亜鉛及び0.01~0.5重量%の燐の存在を必要とする。チアジアゾールポリスルフィドが随意成分である。

US-A-4330420号は、ZDDPの量の減少を補償するためにジアルキルジフェニルアミンと硫化ポリオレフィンとの混合物を用いて燐含量を減少させた(但し僅か0.05%Pに)油を

記載している。銅又はチアジアゾールポリスルフィドの使用の記載はない。

EP-A-89844号は、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)とオルト硝酸トリ-sec-C₄~C₁₂アルキルとの反応生成物及びそれを潤滑剤中に使用して0.05~0.11重量%Pを与えるようにZDDPの量を減少することができることを記載している。

US-A-4490265号は、銅塩を含む金属塩の形であることができる含銅酸複素環式化合物、チアジアゾールポリスルフィド、テレフタル酸及び酸化防止剤として金属が特に銅であることができるビス(ジチオベンジル)金属錯体又は硫黄架橋ビス-tert-ブチルフェノールを含む潤滑油を記載している。燐を減少又は除去することが望ましいことは記載されておらず、潤滑剤の全実施例は0.05重量%のPを含んでいる。US-A-4623474号も同様な記載をしている。

US-A-4627930号も銅塩の形であることができかつ硫化されることができる含銅酸複

素環式化合物を記載している。チアジアゾールポリスルフィド及びカルボン酸銅も記載されている。含銅素複素環式化合物は無燐として記載されているが、燐含量が0.05重量%未満の十分に処方された油の記載は無い。US-A-4629580号も同様な記載を含んでいる。US-A-4629579号は極圧、抗摩耗及び摩擦減少用の潤滑油用添加物として使用するための銅素及び金属銅素誘導体、及びZDDPを含まない添加物を含む組成物を記載しているが、燐含量が低いか零で、硫黄及び銅を有する組成物の記載は無い。

燐含量が低いか又は零であるが銅を含まない潤滑剤組成物はWO-A-8604601号、WO-A-8604602号、WO-A-8606092号に記載されている。

本発明は、燐含量が低いか零で、大量及び(又は)高価な形の酸化防止剤を必要とせず現代油の要求に適した抗摩耗、腐食防止及び酸化防止剤を有する潤滑剤を提供せんとするものである。

自動車クランク室潤滑剤に関して本明細書中で

用いる「現代油(modern oil)」とは主要工業国に於けるクランク室潤滑剤に対する現代の要求に適合し得る油を意味する。高性能エンジン、油交換間の期間が長くなることからもたらされる寿命増加要求ならびに高い作動温度は、すべて潤滑剤からの所要性能向上に貢献する。本発明は、特に、サービステーション油のためのSP APIエンジンサービスカテゴリの要求及び(又は)API, SAE, ASTMが共同で樹立したコマーシャルオイル/ディーゼルエンジン(Commercial Oil/Diesel Engines)のためのCD APIエンジンサービスカテゴリの要求に適合及び凌駕することができる自動車クランク室潤滑剤に関する。

本発明は、1つの面に於て、組成物が好ましくは0.5重量%を越えて2.0重量%までの全硫黄、より好ましくは0.5~1.0重量%の全硫黄と有効量の軸受腐食防止剤とを含むように、大部分量の潤滑油と油溶性の形で存在する添加銅5~500重量ppmと1種以上の添加油溶性含硫化合物とを含み、かつ組成物が0.01重量%未満の燐を含み、

好ましくは実質的に無燐である潤滑剤組成物を提供する。

本発明の特に好ましい実施態様に於て、潤滑剤組成物は1種以上の無灰分散剤及び(又は)1種以上の粘度指数改良分散剤及び(又は)過塩基カルシウム又はマグネシウムスルホン酸塩又はフェノキシドのような、制酸剤及び防錆剤として働く1種以上の過塩基添加物をも含む。

本発明に於ける銅の使用は、現代油の要求を満たす性能を有しかつ自動車エンジン中で摩耗又は腐食によって油中に蓄積される金属によって触媒され、鉄が特別な酸化触媒となる酸化の良好な抑制を有する低燐油を経済的に得ることを可能にする。銅濃度が過度に低いと、ある用途では酸化防止剤効果が十分でない場合があり得る。過度に高濃度では、油の灰分濃度が増加し、軸受腐食の増加傾向が見られることがある。組成物中の銅の添加量は一般に10~400ppm、典型的には10~300ppm、好ましくは10~200ppm、例えば60~200ppmの範囲内である。

低い量の銅化合物及び非常に低い量か又は零量の燐を含む本発明の組成物の、現代エンジン試験のきびしい要求に対する十分な酸化防止及び抗摩耗性能を与える能力は驚異的である。銅は多くの場合に酸化促進剤又は触媒として作用することが知られおり、コバルトやクロムのような密接に関連する金属は有効な潤滑油酸化防止剤ではない。EP-A-24146号は燐及び亜鉛のおおのの少なくとも0.01重量%の存在を教示している。亜鉛及び固有のプロオキシダント(pro-oxidant)活性を有するカルシウム又はマグネシウム過塩基添加物のような他の金属化合物を含むことができる組成物中に於て銅が有効に働くということも驚くべきことである。

本発明に於て酸化防止剤として用いられる銅化合物は、銅化合物が実質的に無燐であるという条件で、潤滑剤用に通じているとしてEP-A-24146号に記載されている銅化合物から選ぶことができる。

かくして、銅は、合成又は天然のカルボン酸の

油溶性銅塩として油中へ混合することができる。適当なカルボン酸の例には、ステアリン酸又はバルミチン酸のような $C_{10} \sim C_{18}$ 脂肪酸、オレイン酸のような不飽和酸、分子量200~500のナフテン酸のような分枝カルボン酸、ネオデカン酸又は2-エチルヘキサン酸及びポリアルケン置換コハク酸、例えばオクタデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸、ポリイソブテニルコハク酸のようなアルキル又はアルケニル置換ジカルボン酸が含まれる。

銅は、一般式 $(RR'NCSS)_nCu$ （上記一般式中、 n は1又は2であり、 R 及び R' はアルキル、アルケニル、アリール、アルアルキル、アルクアリール、シクロアルキル基のような、1~18個、好ましくは2~12個の炭素原子を含む同じ又は異なるヒドロカルビル基である）の油溶性ジチオカルバミン酸銅として油中へ混合することができる。銅のメルカプチド、ジスルフィド、チオキサントゲン酸塩のような他の銅と硫黄とを含む化合物は本発明に用いるのに適している。ス

硫黄は、メルカプチド、特に脂肪族メルカプチンのメルカプチド（上で示したように銅メルカプチドを含む）、硫化オレフィンを含む硫化不飽和有機化合物（例えばUS-A-4119549号、US-A-4119550号、US-A-4191659号、US-A-4147640号）、硫化ディールズ・アルダー付加物（例えばUS-A-3632566号、US-A-3498915号、US-E-27331号）及び特に抹香鯨油代替物、例えば抹香鯨油のような硫化不飽和アルコール及びエステルを含む硫化不飽和有機化合物、ジスルフィド及びポリスルフィドを含むスルフィド、チオエステル、チオフェノール、チオキサントゲン酸塩（上で示したようにチオキサントゲン酸銅を含む）、硫化エステル、チオアミド、ベンゾチアゾール、特にメルカプトベンゾチアゾールのようなチアゾール、及びチアジアゾールとして導入することもできる。

鉱物性潤滑油は硫黄を含むが、合成油は無硫黄であることがあるので、含硫化合物として添加さ

ルホン酸銅、銅フェノキシド、アセチルアセトン銅も用いることができる。

別法では、最終潤滑剤組成物中に於て銅が油溶性化合物の形になるという条件で、銅を油不溶性の形で油中に導入することができる。“添加銅”という用語は、使用中、例えば含銅成分の摩耗又は腐食によって、油中に銅が蓄積される結果として油中に存在する銅を含まないものとする。

本発明の潤滑剤組成物は添加油溶性硫黄化合物を含む。かかる硫黄化合物の1つの好ましい種類は好ましくは式 $(RR'NCSS)_nM$ （上記式中、 R 、 R' 、 n は前に定義した通りであり、 M は亜鉛、モリブデン又は（上で示したように）銅のような適当な金属又は随意に置換されたヒドロカルビル基である）のジチオカルバメート類である。好ましいジチオカルバメートは、好ましくはジアミルジチオカルバメートのような2~12個の炭素原子を含むジアルキルジチオカルバメートである。特に好ましい化合物はジアミルジチオカルバミン酸亜鉛である。

れる硫黄の量はベースストック(basestock)及び潤滑剤組成物中の他の成分の硫黄含量によって異なり、より好ましくは0.5~1.0重量%の全硫黄の硫黄含量を与えるような量である。

本発明の潤滑剤組成物は有利には0.5~0.7重量%の全Sを含み、最も好ましくは添加油溶性含硫化合物として0.1~0.5重量%のSを含む。本発明の潤滑剤組成物は好ましくは0.01~0.5重量%のZn、より好ましくは0.05~0.2重量%のZnをも含む。特に好ましい面に於て、本発明の組成物は0.5~3重量%のジチオカルバミン酸亜鉛を含む。

蝕食防止剤は、銅汚染(copper staining)及び高い重量損失のような作用が起こり得るCu/Pb蝕食のような蝕食の腐食作用の防止に有効な腐食防止剤である。かかる添加物は油の抗摩耗性能を促進することが発見された。好ましい蝕食防止剤はB(OR)、 $(RO)_2B-O-B(OR)_2$ 、 $(ROBO)_2$ 、 $(RO)_2BOR'OB(OR)_2$ 及び混合物（上記式中、 R は置換又は未置換のアルキル、アリール又はアルア

ルキル基であるかあるいは2個のR基が置換又は未置換のアルキレン基を形成し、R'は置換又は未置換のアルキレン基である)のような硼酸エステルであり、これらの物質は、例えばアルコキシアルカノール(US-A-4440656号に記載されているような短鎖アルカノール及び長鎖アルコールの両方)のようなアルコール;モノ、ジ及びトリヒドロキシアルカノール、例えば2-エチルヘキサノール、2-エチルヘキサン-1,3-ジオール、ブタン-1,2-ジオール、ブタン-1,3-ジオール、グリセリン及びUS-A-2866811号の非環式ポリオール;モノオレイン酸グリセリルのようなヒドロキシエステル;例えばオレイン酸とトリス(ヒドロキシメチル)-アミノメタンとから誘導されるオキサゾリン;エポキシドとメルカプタン、例えば1-ドデシルメルカプトエタノールとの反応によって得られるような含硫アルコール;アルカノールアミン、例えばトリエタノールアミン及びトリイソプロパノールアミンのようなアミノアルコール、第一ア

ミン(例えばオレイルアミン)又は第二アミンとエチレンオキシド又はプロピレンオキシドとの反応によって作られるヒドロシアミン及びUS-A-44406802号の化合物から誘導される。好ましいアルコールは2-メチルペンタン-1,3-ジオール、ブタン-1,2-ジオール、ブタン-1,3-ジオール及び同様な1,2-及び1,3-ジオール、ならびにエトキシエタノールである。

1つの好ましい面に於て、本発明は0.01~10重量%、好ましくは0.1~5重量%の硼酸エステル、特にアルコキシアルカノール又はポリエーテルアルカノールのエステル、例えばトリス(エトキシエチル)オルト硼酸エステル又はメタ硼酸エステル、あるいはブタン-1,3-ジオールのようなジオールの二硼酸エステルを含む。

1つの別法として、軸受腐食防止剤はチアジアゾールメルカプタン、特に5~50個の炭素原子を含むチアジアゾールスルフィド、その誘導体又は重合体である。好ましい物質はUS-A-

2719125号、2719126号、3087932号に記載されているような1,3,4-チアジアゾールポリスルフィドである。特に好ましいものはアモコ(Amoco)150として市販されている化合物2,5-ビス(1-オクタジチオ)-1,3,4-チアジアゾール又はアモコ(Amoco)158として市販されている2,5-ビス(ノニルジチオ)-1,3,4-チアジアゾールである。同じく適当である他の同様な物質はUS-A-3821236号、3904537号、4097387号、4107059号、4136043号、4188299号、4193882号中に記載されている。

ハロゲン化カルボン酸とのエステル、縮合生成物、アルデヒド及びアミン、アルコール又はメルカプタン、アミン塩、ジチオカルバミン酸塩との反応生成物、無灰分散剤との反応生成物(例えばUS-A-4140643号、US-A-4136043号)及びハロゲン化硫黄及びオレフィンとの反応生成物のようなチアジアゾールメ

ルカプタンの誘導体を使用することができる。

これらの物質は、好ましくは潤滑剤組成物の0.01~10重量%、より好ましくは0.1~5.0重量%の量で存在する。

本発明の潤滑剤組成物は0.01重量%未満、好ましくは0.005重量%未満の少量の燐を含むことができるが、より好ましくは潤滑剤組成物は実質的に燐を含まない。

1つの好ましい面に於て、本発明の潤滑剤組成物は、さらに

(A) 好ましくは

- (i) 長鎖炭化水素置換モノ及びジカルボン酸又はその無水物の油溶性塩、アミド、イミド、オキサゾリン及びエステル又はそれらの混合物、
- (ii) ポリアミンがそれに直接結合している長鎖脂肪族炭化水素、及び
- (iii) 1モル比率の長鎖炭化水素置換フェノールを1~2.5モルのホルムアルデヒド及び0.5~2モルのポリアルキレンポリアミンと

縮合させることによって製造されるマンニヒビ縮合生成物であって、該長鎖炭化水素基が $C_2 \sim C_{10}$ モノオレフィンの重合体でありかつ該重合体が700～5000の分子量を有するマンニヒビ縮合生成物

から選ばれる無灰窒素又はエステル含有分散剤化合物である無灰分散剤化合物1～10重量%及び(又は)

- (B) (a) ビニルアルコールの $C_2 \sim C_{10}$ 不飽和エステル又は $C_2 \sim C_{10}$ 不飽和モノー又はジカルボン酸と、 $C_2 \sim C_{10}$ の不飽和窒素含有単量体との重合体、
- (b) アミン、ヒドロキシアミン又はアルコールで中和された不飽和 $C_2 \sim C_{10}$ モノー又はジカルボン酸と $C_2 \sim C_{10}$ オレフィンとの重合体、及び
- (c) その上に $C_2 \sim C_{10}$ 不飽和含窒素単量体をグラフトさせるか又は重合体バックボーン上へ不飽和酸をグラフトさせた後該カルボン酸基をアミン、ヒドロキシアミン又は

アルコールと反応させることによってさらに反応させた $C_2 \sim C_{10}$ オレフィンとの重合体

を含むことができる窒素又はエステル含有重合体粘度指数改良分散剤0.3～10重量%

を含む。

窒素含有分散剤添加物は、例えばUS-A-3275554号、US-A-3565804号、US-A-3442808号、US-A-3442808号、GB-A-983040号又はBE-A-658236号中に示されているようなクランク室モーター油用のスラッジ分散剤として技術上公知の添加物である。

最も普通に用いられる分散剤は、アルケニルコハク酸無水物、例えばポリイソブテニルコハク酸無水物とUS-A-3202678号、3154560号、3172892号、3024195号、3024237号、3219666号、3216936号、BE-A-662875号に記載されているアミンとの反応によって製造される分散剤である。

別法では、無灰分散剤は、長鎖炭化水素置換カルボン酸から及び例えばUS-A-3522179号で製造されるような、1価及び多価アルコールまたはフェノール、ナフトールのような芳香族化合物のようなヒドロキシ化合物から誘導されるエステルであることができる。

上記長鎖炭化水素置換カルボン酸のいずれかと反応させて分散剤を製造することができるヒドロキシアミンには、2-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、 p -(β -ヒドロキシエチル)-アニリン、2-アミノ-1-プロパノール、3-アミノ-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、 N -(β -ヒドロキシプロピル)- N' -(β -アミノエチル)ピペラジン、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン(トリスメチロールアミノメタンとしても知られている)、2-アミノ-1-ブタノール、エタノールアミン、 β -(β -ヒドロキシエトキシ)エ

チルアミンなどが含まれる。これら又は同様なアミンの混合物も使用することができる。

好ましい分散剤はポリイソブテニルコハク酸無水物及びポリエチレンアミン、例えばテトラエチレンペンタミン、ポリオキシエチレン及びポリオキシプロピレンアミン、例えばポリオキシプロピレンジアミン、トリメチロールアミノメタン及びペンタエリトリットから誘導される分散剤、及びこれらの組み合わせである。1つの特に好ましい分散剤組み合わせには、(A)ポリイソブテニルコハク酸無水物と(B)ヒドロキシ化合物、例えばペンタエリトリット、(C)ポリオキシアルキレンポリアミン、例えばポリオキシプロピレンジアミン、及び(D)ポリアルキレンポリアミン、例えばポリエチレンジアミン及びテトラエチレンペンタミンとの組み合わせであって、US-A-3894763号に記載されているように(A)の1当量につき約0.01～約4当量の(B)及び(C)及び約0.01～約2当量の(C)を用いる組み合わせが含まれる。もう1つの好ましい分散

剤組み合わせには、US-A-3632511号に記載されているような(A)ポリイソブテニルコハク酸無水物と(B)ポリアルキレンポリアミン、例えばテトラエチレンペンタミン、及び(C)多価アルコール又はポリヒドロキシ置換脂肪族第一アミン、例えばペンタエリトリット又はトリスメチロールアミノメタンとの組み合わせが含まれる。

アルケニルスクシニクポリアミン型分散剤は、US-A-3087936号及び3254025号中に一般的に記載されているように、アシル化窒素化合物1モルにつき0.1~10原子比率の硼素を与える量の酸化硼素、ハロゲン化硼素、硼素酸及び硼素酸エステルのような硼素化合物でさらに変性させることができる。US-A-4113639号中に記載されているもののような分散剤の混合物も使用することができる。

油は1~10重量%、より好ましくは2.0~7.0重量%のこれらの分散剤を含むことができる。分散性(dispersancy)は重合体粘度指数改良

分散剤、例えばメタクリル酸アルキルとN-ビニルピロリドン又はメタクリル酸ジメチルアミノアルキルとの共重合体、フマル酸アルキル-酢酸ビニルN-ビニルピロリドン共重合体、US-A-4149984号記載のようなエチレン-プロピレンと無水マレイン酸のような活性単量体との後グラフト化インターポリマー(これをさらにアルコール又はアルキレンポリアミンと反応させることができる)；あるいはアルコール/アミンと後反応させたスチレン/無水マレイン酸重合体、US-A-3702300号記載のようなアクリレート重合体のエトキシ化誘導体0.3~1.0%によって与えられる。

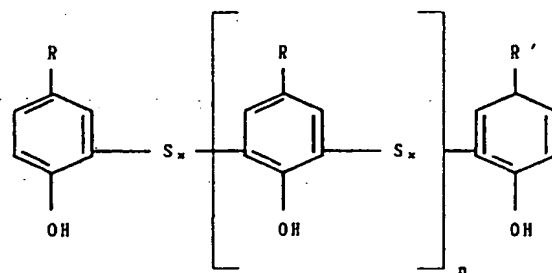
潤滑剤組成物中には、マグネシウム及び(又は)カルシウム含有添加物が、単独で、あるいはナトリウムを含む添加物のような他のアルカリ金属又はアルカリ土類金属添加物と組み合わせてしばしば含まれる。これらは、例えば、スルホン酸、アルキルフェノール、硫化アルキルフェノール、アルキルサリチル酸、ナフテン酸、及び他の油溶性

モノー及びジカルボン酸の金属塩として存在することができる。

高度塩基性アルカリ土類金属アルクアリールスルホン酸塩は、例えばUS-A-3150088号及び3150089号中で一般に公知である。本発明の目的には、好ましいアルカリ土類スルホン酸塩は全アルカリ価(TBN、ASTM D2896の方法で測定した)が300~400の範囲のマグネシウム又はカルシウムアルキル芳香族スルホン酸塩である。

アルキル置換サリチル酸又はナフテン酸あるいはいずれか又は両方とアルキル置換フェノールとの混合物から容易に誘導されるメチレン及び硫黄架橋物質のような多価金属アルキルサリチル酸塩及びナフテン酸塩物質も含まれることができる。塩基性硫化サリチル酸塩及びそれらの製造方法はUS-A-3595791号に示されている。

硫化金属フェノキシドは“フェノールスルフィドの金属塩”と考えることができ、かくして一般式



(上記一般式中、 $x=1$ 又は 2 、 $n=0$ 、 1 又は 2 である)

で示される化合物又はかかる化合物の重合体形

(この場合には、Rはアルキル基であり、 n 及び x はおのおのが1~4の整数である)の中性又は塩基性のいずれかの金属塩を意味し、油中への十分な溶解度を保証するためにはR基のすべてに於ける炭素原子の平均数は少なくとも約9である。個々のR基は、おのおのが5~40個、好ましくは8~20個の炭素原子を含むことができる。金属塩は、アルキルフェノールスルフィドを十分な

量の金属含有物質と反応させて硫化金属フェノキシドに所望のアルカリ度を与えることによって製造される。

硫化アルキルフェノールは、該フェノールを中和するのに十分な量の酸化物、水酸化物及び錯体を含む金属含有物質と反応させ、かつ所望ならば当業界で公知の方法で生成物を所望のアルカリ度へ過塩基にすることによって転化される。グリコールエーテル中の金属の溶液を用いる中和方法が好ましい。

上述したようなマグネシウム及びカルシウム含有添加物は、他の面では有利であるが、潤滑油が酸化する傾向を増加する可能性がある。これは高度塩基性スルホン酸塩では特に真実である。

従って、1つの好ましい実施態様によれば、本発明は2～8000ppmのカルシウム及び(又は)マグネシウムをも含むクランク室潤滑剤組成物を提供する。

マグネシウム及び(又は)カルシウムは一般にスルホン酸塩及びフェノキシドのような塩基性又

は中性洗剤として存在し、好ましい添加物は塩基性マグネシウム又はカルシウムスルホン酸塩である。好ましくは、油にかかる添加物からの500～5000ppmのカルシウム及び(又は)マグネシウムを含む。

本発明のこれらの組成物は、別法として、又は加えて、他の同様な金属含有洗剤添加物、例えばバリウム、ナトリウム、カリウム又はリチウムを含む添加物を含むことができる。

本発明の潤滑剤組成物中に用いられる潤滑油は鉱物性潤滑油又は合成潤滑油又はそれらの混合物であることができる。適当な合成油には、セバシン酸ジ(2-エチルヘキシル)、アゼライン酸ジ(2-エチルヘキシル)、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)のようなジエステル油；ジカルボン酸、グリコール及び1塩基酸又は1価アルコールに対して生成されるような複雑なエステル油；シリコン油；スルフィドエステル；有機カーボネート、炭化水素油及び技術上公知の他の合成油が含まれる。

本発明は鉱物性潤滑油で特に有用であり、現在用いられているものよりも酸化防止性が劣っているベースストック油の使用を可能にするという追加の利益がある。

本発明の潤滑剤組成物は、他の伝統的な潤滑剤添加物、例えばオレイン酸及びN-オレイルサルコシン、及びオレイン酸2量体及び3量体のようなその誘導体、レシチン、モノオレイン酸ソルビタン、ドデシルコハク酸無水物又はエトキシ化アルキルフェノールのような防錆剤；酢酸ビニルとヤシ油アルコールのフマル酸エステルとの共重合体のような流動点降下剤；及びオレフィン共重合体又はポリメタクリレートのような粘度指数改良剤を、それらが実質的に無塩であるという条件で、含むことができ、かつ通常含む。

無銅油では、ジアルキルジチオホスホン酸亜鉛に加えて他の酸化防止剤が油の酸化安定性の改良のために時に所要である。これらの補助的酸化防止剤は特にベースストックの酸化安定性が不良のときに含まれ、かつ典型的には補助的酸化防止剤は0.1

～1.5重量%の量で油へ添加される。用いられる補助的酸化防止剤には、フェノール、隠蔽フェノール、ビスフェノール、及び硫化フェノール、カテコール、アルキル化カテコール及び硫化アルキルカテコール、ジフェニルアミン及びアルキルジフェニルアミン及びフェニル-1-ナフチルアミン及びそのアルキル化誘導体が含まれる。

少量の銅を含むと、これらの補助的酸化防止剤の必要は一般になくなる。しかし、特にかかる補助的酸化防止剤の存在が有利である苛酷な条件下で作動する油に対して、それによって塩が実質的に導入されないという条件で、補助的酸化防止剤を含むことは依然として本発明の範囲内にある。

潤滑油用添加物は、一般に、バルクの潤滑剤中へ添加するための油中凝縮物として供給される。従って、本発明は

- (1) 0.1重量%未満の塩、
- (2) 1～50重量%の油溶性含硫化合物、
- (3) 0.005～2重量%の銅、及び
- (4) 0.1～20重量%の油受腐食防止剤、及び随

意に

(5)(a) 0～60重量%、例えば10～60重量%の無灰分散剤化合物、

(b) 0～40%、例えば3～40%の重合体粘度指数改良分散剤（任意の粘度指数改良剤を別個に添加するのが通常であるが）

からなる群から選ばれる分散剤

を含む油溶液からなる濃縮物を提供する。

濃縮物は、既述の洗剤及び粘度指数改良剤のよ
うな他の添加物を含むこともできる。特に好まし
い濃縮物はマグネシウム及び（又は）カルシウム
含有添加物をも含み、従って、本発明は0.01～
8重量%のカルシウム及び（又は）マグネシウム
をも含む濃縮物を提供する。

本発明の幾つかの面をより詳細に示すために、
以下に実施例を示すが、これらの実施例は説明の
ためのみのものである。

比較実施例Ⅰ～Ⅵ及び実施例Ⅰ～Ⅳ

下記の比較実施例及び本発明の実施例に於て、
第1表中に示した添加物の組み合わせ及び量で調

の30重量%油溶液である。

Gはチバ・ガイギー（Ciba-Geigy）からイル
ガノックス（Irganox）L-57として市販さ
れているアルキル化ジフェニルアミン酸化防止
剤である。

Hは6重量%の亜鉛と12重量%の硫黄とを含
むジアミルジチオカルバミン酸亜鉛の50重量
%油溶液である。

Jは5重量%の硼素を含む、エトキシエタノ
ールから製造されるオルト硼酸エステルである。
Kはアモコ・ケミカル・カンパニー（Amoco
Chemical Company）からアモコ（Amoco）158
として市販されている2，5-ビス（ノニルジ
オチ）-1，3，4-チアジアゾールであり、
33重量%の硫黄を含む。

Lは12重量%のモリブデンをオクタン酸塩と
して含む油溶液である。

Mはエメリー・コーポレーション（Emery Cor-
poration）からエメリー（Emery）9844と
して市販されている硫黄エステル抹香鯨油代替

合物を調製し、残りは潤滑剤組成物のために適し
たかつ0.3重量%の硫黄を含む希釈油である。用
いた添加物は下記の通りである。

Aは21%の多官能性エチレン-プロピレン共
重合体を含みかつ0.29重量%のNを含む油溶
液からなる分散剤V. I. 添加物である。

Bは分子量が約950でありかつ1.6重量%の
Nと0.35重量%のBとを含む、ポリイソプテ
ニル基を有する硼酸化ポリイソブテニルスクシ
ンイミドの50重量%油溶液からなる無灰分散
剤である。

CはTBN400とマグネシウム含量9.2重量
%と硫黄含量1.7重量%とを有する過塩基スル
ホン酸マグネシウムの油溶液である。

DはTBN300とカルシウム含量11.9重量
%と硫黄含量1.9重量%とを有する過塩基スル
ホン酸カルシウムの油溶液である。

Eは4重量%の銅を含むオレイン酸銅の油溶液
である。

Fは障害メチレンビス-フェノール酸化防止剤

物である。

調合物の試験は下記の標準試験で行った。

最大及び平均カムプラスリフター（cam plus
lifter）摩耗を測定するASTM STP 315Hパート
IIによるSeq. III Dエンジン試験。最大摩耗が
0.02 cm（0.008 in）又はそれより良好で
かつ平均摩耗が0.01 cm（0.004 in）又は
それより良好の場合にこの試験に於ける合格が
得られる。

Seq. III Dに於ける動粘度増加が40セに於て
64時間後の百分率増加として測定された。64
時間後の粘度増加が37.5%以下であることに
よってこの試験に於ける合格が得られる。

軸受重量損失（BWL）を測定するASTM
STP 509A PE IVに基づくCRC-
L-38スクリーナー（Screener）エンジン
試験。BWLが40mg以下であるときにこの試
験に於ける合格が得られる。

結果は第2表に示してある。これらの結果は、
本発明が燐が実質的に無くて優れた酸化防止、抗

摩耗、及び軸受腐食防止を有する潤滑剤に於ける驚異的な利益を与えることを示す。比較実施例Ⅰ、Ⅱ、Ⅲは軸受腐食防止剤が無いと摩耗性能が不十分であることを示す。比較実施例Ⅳはモリブデン添加物の添加が摩耗性能を改良しなかったことを示す。比較実施例Ⅴは銅酸化防止剤が無いと、他の既知の酸化防止剤の通常量があっても性能が不十分であったことを示す。

比較実施例Ⅴと実施例2を比較すると、銅の使用は酸化防止性能を改良するばかりでなく抗摩耗性能をも驚異的に改良することを示す。本発明の実施例は、通常の油中に商業的に用いられるものよりも低い濃度を有しながら、本発明の調合物の性能は個々の添加物の性能の和であるばかりでなく、摩耗、酸化防止及び軸受腐食性能に驚異的な改良を与えることを示す。

第 1 表

実施例：	I	II	III	IV	V	VI	1	2	3	4
添加物（重量％）										
A	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
B	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
C	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
D	—	—	—	—	—	0.9	—	—	—	—
E	0.3	0.3	0.3	0.15	—	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
F	—	—	—	—	1.0	1.0	—	—	—	—
G	—	—	—	—	0.4	0.4	—	—	—	—
H	1.5	2.0	1.0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	—	—
J	—	—	—	—	1.0	—	—	1.0	1.0	—
K	—	—	—	—	—	—	0.5	—	—	0.5
L	—	—	—	0.03	—	—	—	—	—	—
M	—	—	—	—	—	—	—	—	3.0	3.0
添加硫黄含量（％）	0.51	0.57	0.45	0.51	0.51	0.53	0.67	0.51	0.67	0.84
銅 含 量（％）	0.012	0.012	0.012	0.006	0	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012
亜鉛含量（％）	0.09	0.12	0.06	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0	0
磷 含 量（％）	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
硼素含量（％）	0.01	0.01	0.01	0.01	0.06	0.01	0.01	0.06	0.06	0.01
Mg (Ca) (％)	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15 (0.11)	0.15	0.15	0.15	0.15

第 2 表

実施例	I	II	III	IV	V	VI	1	2	3	4
Seq. III D										
最大摩耗 (cm)	0.027P	0.0546P	P*	0.0290P	0.028P	0.33P	0.0056P	0.0074P	0.0079P	0.0013P
平均摩耗 (cm)	0.012P	0.0236P	P*	0.0163P	0.0015P	0.02P	0.0023P	0.0061P	0.0051P	0.0008P
64時間に於ける										
粘度増加 (%)	102P	66P	*	104P	400+/48hrP	65P	—	94P	55P	67P
CRC-L-38										
BWL (mg)	—	88.3P	—	—	—	5P	—	2.9P	2.2P	3.3P

P = 合格

P = 不合格

* = 試験が完全でなく、4時間後に破損

— = 試験せず

比較実施例VI~IX及び実施例5~7

現代エンジンに於けるクランク室潤滑油の性能の重要因子は酸化に対する抵抗、特に過度の粘度増加の無いことである。粘度増加防止に於ける本発明の組成物の有効性は上の実施例1~4で示された Seq. III D エンジン試験で示されている。内燃機関の酸化的鉄触媒環境をシミュレートするように設計されたベンチ試験 — エルコット (ERCOT) 試験 — で以下にさらに立証を与える。

以下に報告されるエルコット (ERCOT) 試験に於ては、40 ppm の鉄をアセチルアセトン第二鉄として含む試験下の油組成物試料300gを、165℃の試料中を1.7ℓ/分で空気を通して酸化し、ハーケ (Hakke) の粘度計を用いて64時間まで時間間隔で粘度を測定した。結果はセンチポアズ (cp) で示される。

比較実施例VI~IXはWO-A-8604601号の実施例11、WO-A-8604602号の実施例13及びWO-A-06092号の実施例XIに従う。但し、これらの実施例中文字で示され

たものから選ばれる同様な物質を用いた。比較実施例は銅を用いておらず、下の第3表中の結果は粘度の制御が不十分であることを示すが、実施例5~7の本発明の組成物は長いエンジン油ドレイン時間をもつ長期間にわたって酸化性環境に暴露される現代油中に用いるための本発明の有効性を示す。

前に挙げた成分とは別に、下記の成分を用いた。

Nは分散剤Bと類似の分散剤であるが、ポリイソブテニル基の分子量は約1300であり、かつ分散剤は1.46重量%のN及び0.32重量%のBを含む。

Pは7.0重量%のPと7.7重量%のZnとを含むジイソオクチルジチオ磷酸亜鉛の油溶液 (活性成分90%) からなる抗摩耗添加物である。

第 3 表

実施例	Ⅶ	Ⅷ	Ⅸ	5	6	7
成分 (%)						
H	2.0	2.0	—	—	1.5	—
M	2.0	2.0	2.0	1.0	—	1.0
N	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1
C	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
K	0.1	—	—	—	0.5	0.5
J	—	—	2.0	1.0	—	—
P	—	—	0.1	—	—	—
E	—	—	—	0.4	0.4	0.4
油	100 %にするための量					

下記時間に 於ける粘度 (cp)						
0	38.2	38.9	36.6	35.6	36.9	36.9
16	95.6	100.8	>300	38.9	56.1	77.8
24	266.7	293.2		40.8	79.4	137.7
40	>300	>300		70.3	170.4	214.2
48				135.8	188.9	221.6
64				260.8	218.4	262.4

濃縮物—上記調合物を与えるための典型的な濃縮物

	成 分	重量%	% S	% Cu	% B
実施例 3	B	33.7			0.12
	C	18.0	0.31		
	E	3.4		0.16	
	J	11.2			0.56
	M	33.7	3.88		
		100.0	4.19	0.16	0.68
実施例 4	B	35.7			
	C	19.1	0.32		0.13
	E	3.6		0.14	
	K	5.9	1.95		
	M	35.6	4.09		
		100	6.36	0.14	0.13

濃縮物は、取扱いを改善する（粘度を下げる）ために希釈油を幾らか含むこともできる。

第 1 頁の続き

⑤ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

// (C 10 M 163/00
 159:20
 159:18
 129:26
 135:10
 135:18)
 (C 10 M 141/08
 129:26
 135:10
 135:18)
 (C 10 M 141/12
 139:00
 129:26
 135:10
 135:18)
 C 10 N 10:02
 10:08
 30:10
 30:12
 40:00

A-2115-4H

B-8217-4H

⑥ 発 明 者 フレドリック アリス 英国 バーク シャー ニューバリー グレート ペンウ
 テア ギブソン ツド バークレア ペンウツド ハイッ 64

手続補正書(方式)

昭和 63. 6. 13
月 日

特許庁長官 小川 邦夫 殿

1. 事件の表示 昭和63年特許願第45692号

2. 発明の名称 低沸潤滑剤

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

名称 エクソンケミカルパテント
インコーポレーテッド

4. 代理人

住所 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号
電話(代)211-8741

氏名(5995)弁理士 中村

5. 補正命令の日付 昭和63年5月31日

6. 補正の対象 明細書

7. 補正の内容

願書に最初に添付した明細書の浄書・別紙のとおり
(内容に変更なし)

方 式 (153)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.